

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184203

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 8 F 2/00 2/44	識別記号 MAD MCQ	庁内整理番号 7442-4 J 7442-4 J	F I	技術表示箇所
---	--------------------	--------------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数38(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-152434

(22)出願日 平成5年(1993)6月23日

(31)優先権主張番号 952386

(32)優先日 1992年9月28日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPANY
NY

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア, インディペ
ンデンス モール ウエスト 100

(72)発明者 エマニュエル アビオダン ダダ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ベンセイ
ラム, ナイツ ロード 2500, アパートメ
ント 91-02

(74)代理人 弁理士 浅村皓 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低分子量重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 有機溶媒又は連鎖移動剤を使用することなく、5,000より小さく、好ましくは1,000より小さい重量平均分子量及び2.5より小さい多分散度を有する重合体生成物を製造する方法。

【構成】 一種類以上の重合可能な単量体及び遊離基開始剤を、少なくとも200°Cの上昇させた温度、及び少なくとも約3,500psiの上昇させた圧力の臨界超過二酸化炭素中に入れた反応混合物を形成し、前記一種類以上の単量体を前記臨界超過二酸化炭素の20重量%より少ない量で前記反応混合物中に存在させ、そして前記反応混合物を前記上昇させた温度に維持して重合体生成物を形成する、ことからなる重合体製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 5,000未満の重量平均分子量を有する重合体の製造方法において、

(a) 一種類以上の重合可能な単量体及び遊離基開始剤を、少なくとも200℃の上昇させた温度、及び少なくとも約3,500psiの上昇させた圧力の臨界超過二酸化炭素中に入れた反応混合物を形成し、前記一種類以上の単量体を前記臨界超過二酸化炭素の20重量%より少ない量で前記反応混合物中に存在させ、そして

(b) 前記反応混合物を前記上昇させた温度に維持して重合体生成物を形成する、ことからなる重合体製造方法。

【請求項2】 上昇させた温度が約250℃～約450℃である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 上昇させた温度が約300℃～約400℃である請求項1に記載の方法。

【請求項4】 上昇させた圧力が約4,000psi～約10,000psiである請求項1に記載の方法。

【請求項5】 上昇させた圧力が約4,200psi～約7,000psiである請求項1に記載の方法。

【請求項6】 一種類以上の単量体が、臨界超過二酸化炭素の15重量%より少ない量で反応混合物中に存在する請求項1に記載の方法。

【請求項7】 上昇させた温度が約250℃～約450℃であり、上昇させた圧力が約4,000psi～約10,000psiであり、一種類以上の単量体が臨界超過二酸化炭素の15重量%より少ない量で反応混合物中に存在する請求項1に記載の方法。

【請求項8】 上昇させた温度が約300℃～約400℃であり、上昇させた圧力が約4,200psi～約7,000psiであり、一種類以上の単量体が臨界超過二酸化炭素の15重量%より少ない量で反応混合物中に存在する請求項1に記載の方法。

【請求項9】 重合体生成物が1,000より低いM_wを有する請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】 方法がバッチ法である請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】 方法が半連続法である請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】 方法が連続法である請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】 一種類以上の重合可能な単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、及びフマル酸、からなる群から選択される請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】 一種類以上の重合可能な単量体が、アクリル酸、マレイン酸、及び無水マレイン酸からなる群から選択される請求項1、7及び8のいずれか1項に記

載の方法。

【請求項15】 一種類以上の重合可能な単量体が、アクリル酸である請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】 開始剤が、過酸化水素、酸素、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジ-t-ブチル、t-アミルヒドロペルオキシド、及び過酸化メチルエチルケトンからなる群から選択される請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】 開始剤が、酸素及びt-ブチルヒドロペルオキシドからなる群から選択される請求項1、7及び8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】 (a) 一種類以上の重合可能な単量体及び遊離基開始剤を、少なくとも200℃の上昇させた温度、及び少なくとも約3,500psiの上昇させた圧力の臨界超過二酸化炭素中に入れた反応混合物を形成し、前記一種類以上の単量体を前記臨界超過二酸化炭素の20重量%より少ない量で前記反応混合物中に存在させ、そして (b) 前記反応混合物を前記上昇させた温度に維持して重合体生成物を形成する、諸工程からなる方法により製造された5,000より低いM_wを有する重合体生成物。

【請求項19】 上昇させた温度が約250℃～約450℃である請求項18に記載の重合体生成物。

【請求項20】 上昇させた温度が約300℃～約400℃である請求項18に記載の重合体生成物。

【請求項21】 上昇させた圧力が約4,000psi～約10,000psiである請求項18に記載の重合体生成物。

【請求項22】 上昇させた圧力が約4,200psi～約7,000psiである請求項18に記載の重合体生成物。

【請求項23】 一種類以上の単量体が、臨界超過二酸化炭素の15重量%より少ない量で反応混合物中に存在する請求項18に記載の重合体生成物。

【請求項24】 上昇させた温度が約250℃～約450℃であり、上昇させた圧力が約4,000psi～約10,000psiであり、一種類以上の単量体が臨界超過二酸化炭素の15重量%より少ない量で反応混合物中に存在する請求項18に記載重合体生成物。

【請求項25】 上昇させた温度が約300℃～約400℃であり、上昇させた圧力が約4,200psi～約7,000psiであり、一種類以上の単量体が臨界超過二酸化炭素の15重量%より少ない量で反応混合物中に存在する請求項18に記載の重合体生成物。

【請求項26】 重合体生成物が1,000より低いM_wを有する請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項27】 方法がバッチ法である請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項28】 方法が半連続法である請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項29】 方法が連続法である請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項30】 一種類以上の重合可能な単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、及びフマル酸からなる群から選択される請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項31】 一種類以上の重合可能な単量体が、アクリル酸、マレイン酸、及び無水マレイン酸からなる群から選択される請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項32】 一種類以上の重合可能な単量体が、アクリル酸である請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項33】 開始剤が、過酸化水素、酸素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジ*t*-ブチル、*t*-アミルヒドロペルオキシド、及び過酸化メチルエチルケトンからなる群から選択される請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項34】 開始剤が、酸素及び*t*-ブチルヒドロペルオキシドからなる群から選択される請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物。

【請求項35】 請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物からなる洗剤添加物。

【請求項36】 請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物からなる顔料分散剤。

【請求項37】 請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物からなる水処理用添加物。

【請求項38】 請求項18、24及び25のいずれか1項に記載の重合体生成物からなるスケール形成防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低分子量重合体の製造方法に関する。特に、本発明は、約5,000より低い重量平均分子量(M_w)及び2.5より低い多分散度〔重量平均分子量対数平均分子量(M_n)〕を有する重合体を生成させるため、200°Cより高い温度及び3,500psiより高い圧力の臨界超過二酸化炭素中で行われる重合法に関する。

【0002】

【従来の技術】低分子量重合体は、有用な洗剤添加物、再付着防止剤、硬質表面清浄化剤、スケール形成防止剤、顔料分散剤、水処理用添加物等になることは知られている。しかし、或る単量体、特にアクリル酸の非常に低い分子量の重合体を製造することは困難な仕事であることが判明している。

【0003】洗剤添加物の如き或る用途では、それら重

合体が生物分解性であることが益々重要になって来つつある。生物分解性は分子量が減少すると共に増大することが知られている。従って、非常に低い分子量の重合体を製造する方法は、生物分解性重合体生成物への経路を与えることができる。

【0004】水処理の如き他の用途では、重合体生成物は狭い分子量分布、即ち低い多分散度を有することが特に重要である。多分散度は、重合体混合物の高分子量部分が多くなる程急速に増大する。低分子量重合体を生成するように設計された多くの方法では、鎖・鎖結合及び分岐に対する制御が不充分なため、高分子量の部分が観察される。これらの大きな分子量の部分は、重合体生成物の粘度特性を支配する傾向があり、重合体性能を低下することがある。低分子量重合体を生成するように設計された他の方法は、やはり重合体の性能を悪くすることがある過大な量の二量体及び三量体を形成する結果になっている。これらの副生成物は、重合体混合物の粘度特性に対しそれ程大きな効果を持つものではないが、それらは数平均分子量に影響を与え、数平均分子量が重合体の性質の誤った指標を与えることがある。

【0005】鎖・鎖結合及び分岐の外に、低分子量重合体を製造する方法は、重合体生成物の残留単量体含有量を減少させるのに用いられる方法に起因する大きな多分散度を有する傾向がある。重合体混合物の残留単量体含有量を低下する標準的方法には、附加的開始剤を用いた後重合、上昇させた温度での長い保持、及びコモノマー除去剤の使用が含まれる。これらの方は全て分子量分布を広くする。重合体混合物が最初から充分低い多分散度を持たない限り、残留単量体含有量を減少させるのに用いられる方法は、生成物の多分散度を許容出来ない水準にまで上昇させるであろう。

【0006】技術的には、低い多分散度を有する低分子量重合体を製造する安価で効率的な環境に優しい方法が以前から求められている。

【0007】低分子量重合体を得る一つの方法は、効果的な連鎖移動剤を使用することであるが、この方法は幾つかの欠点を有する。この方法は、連鎖移動剤の構造が重合体鎖中にに入ることになる。このことは、その構造が分子量の低下と共に重合体の性質に増大効果を与えるので望ましくない。更に、一般に用いられている連鎖移動剤はメルカプタンである。これらの材料は高価であり、それらの存在に伴って悪臭を持つようになる。他の一般的連鎖移動剤は、次亜磷酸塩、亜硫酸水素塩、メタ亜硫酸水素塩及びアルコールである。これらも方法のコストを増加し、重合体に官能性を与え、生成物に塩を導入することがあり、生成物分離工程を必要とする。

【0008】生成する重合体の分子量を低下する別の方法は、開始剤の量を増大することである。この方法は製造コストをかなり増大し、重合体鎖の劣化、架橋、及び生成物中に残留する未反応開始剤の量を大きくする結果

になることがある。更に、開始剤の量が多いと、重合体混合物中の塩副生成物の量が多くなる結果にもなり、それが多くの用途での性能に有害であることが知られている。同じことは亜硫酸水素塩及びメタ亜硫酸ナトリウムの如き連鎖停止剤にも当てはまる。

【0009】多量の開始剤と一緒に多量の金属イオンも分子量を調節するための手段として試みられてきた。この方法は、米国特許第4,314,044号明細書に教示されており、この場合開始剤対金属の比は約10:1～約150:1であり、開始剤は単量体の全重量に基づき、約0.5～約3.5%存在する。そのような方法は、重合体生成物中に金属イオン汚染物を許容することができない水処理用重合体の如き或る生成物に対しては不適切である。更に、重合体はそれら金属イオンが存在するため通常変色している。

【0010】低分子量重合体を製造する一つの経済的な方法は連続的方法によるものである。従来知られている連続的方法は、塊状重合法、又は非水性溶媒法である。塊状重合法による問題は、効果的な連鎖移動剤が存在しないと分子量の制御が失われることである。非水性溶媒法も原料、溶媒取り扱い装置、及び生成物分離によるコスト増大の問題を有する。

【0011】米国特許第3,522,228号明細書には、-78～100°Cの温度で液体二酸化炭素中でビニル単量体を重合することが記載されている。ビニル単量体には、ハロゲン化エチレン；スチレン及びその置換化合物；アクリル酸、酢酸ビニル及びそれらの誘導体；メタクリル酸及びそれらのエステル、ビニルエステル；及びビニルエーテルの如きビニル基を有する化合物が含まれる。20°Cで15時間の二酸化炭素中のアクリル酸の重合の一例は、480,000の分子量を有する重合体を生成している。

【0012】カナダ特許第1,262,995号明細書には、約31～150°Cの温度で臨界超過二酸化炭素中で遊離基重合することが記載されている。N-ビニルカルボキサミド、エチレン系不飽和カルボン酸の水溶性エステル、N-ビニルラクタム、N-ビニルイミダゾール、及びN-ビニルイミダゾリンの単独重合体、又はN-ビニルホルムアミドとN-ビニルピロリドン又は酢酸ビニルとの共重合体をこの方法で製造することができる事が記載されている。

【0013】カナダ特許第1,274,942号明細書には、臨界超過二酸化炭素中でモノエチレン系不飽和C₃～C₅カルボン酸を単独重合することが記載されている。高い温度は或る程度の分解及び架橋を起こし、重合体を溶媒に不溶性にすることがあり、従って、最高140°C、好ましくは最高85°Cに温度を制御することが好ましく、一般に圧力は4500psiを超えないようすべきであることが記載されている。カナダ特許第1,274,942号明細書の実施例1には、80°Cの臨界

超過二酸化炭素中で行われたアクリル酸の重合が記載されており、その場合、発熱により反応混合物の温度が146°Cになっている。カナダ特許第1,274,942号明細書は、更に実施例1の発熱温度が上に記載した最大値を超え、生成物が劣化の徵候を示したことを探めている。

【0014】欧州特許出願0301532Aには、臨界超過二酸化炭素中で重合して架橋アクリル重合体を生成させることが記載されている。これらの重合体は、濃化剤として有用であるとして記載されており、約25°C～約125°Cの温度で約2～約24時間で製造されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低分子量重合体を製造する方法を与えることである。本発明の更に別の目的は、得られる重合体の分子量を制御する手段として、有機溶媒、又は効果的な連鎖移動剤を使用する必要がない方法を与えることである。本発明の更に別の目的は、燃焼性或は毒性を持たず、比較的安価で、重合体生成物から容易に除去される溶媒を用いた方法を与えることである。本発明の更に別の目的は、5,000より小さく、好ましくは1,000より小さい重量平均分子量を有する重合体をもたらす方法を与えることである。本発明の更に別の目的は、5,000より小さい重量平均分子量及び2.5より小さい多分散度を有する重合体生成物を与えることである。本発明の他の目的は、本明細書の記載及び特許請求の範囲を見ることにより当業者には明らかになるであろう。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、低分子量重合体を製造する方法を与える。特に本発明は、5,000より小さい重量平均分子量を有する重合体を製造する方法において、(a) 一種類以上の重合可能な単量体及び遊離基開始剤を、少なくとも200°Cの上昇させた温度、及び少なくとも約3,500psiの上昇させた圧力の臨界超過二酸化炭素中に入れた反応混合物を形成し、前記単量体を前記臨界超過二酸化炭素の20重量%より少ない量で前記反応混合物中に存在させ、そして(b) 前記反応混合物を前記上昇させた温度に維持して重合体生成物を形成することによる方法を与える。

【0017】【本発明の詳細な記述】臨界超過流体は、その液体及び気体状態が互いに区別できない物質状態として存在する。流体の臨界温度とは、その流体が圧力を増大しても液化することができなくなる温度のことである。流体の臨界圧力とは、その臨界温度での流体の圧力のことである。J. A. ハイアット(Hyatt)、J. Org. Chem. 49 (1984), p. 5097-5101によれば、二酸化炭素はその温度が31°Cを超えて、圧力が73気圧(約1070psi)を超えた時臨界超過流体になる。

【0018】本発明の方法は、200℃より高い温度の臨界超過二酸化炭素中で行われる。200℃より低い温度の臨界超過二酸化炭素中で行われる重合の重合体生成物は、増大した分子量及び多分散度を有する。本発明の方法の温度の上限は、反応器の能力及び形成される重合体の最高温度に依存する。一般に、約250℃～約450℃の温度で重合を行うのが好ましい。

【0019】本発明の方法は、約3,500より大きい圧力の臨界超過二酸化炭素中で行われる。一般に、好ましくは約4,000～約10,000psi、一層好ましくは約4,200～約7,000psiで重合を行う。

【0020】本発明に適した単量体の一つの種類は、C₃～C₆モノエチレン系不飽和モノカルボン酸である。C₃～C₆モノエチレン系不飽和モノカルボン酸には、アクリル酸(AA)、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、マレアミド酸、フマルアミド酸、及びアクリロキシプロピオン酸が含まれる。アクリル酸及びメタクリル酸が好ましいモノエチレン系不飽和モノカルボン酸単量体である。

【0021】本発明に適した単量体の別の種類は、C₄～C₆モノエチレン系不飽和ジカルボン酸及びシースージカルボン酸の無水物である。適當な例には、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、及びシトラコン酸が含まれる。無水マレイン酸及びイタコン酸が好ましいモノエチレン系不飽和ジカルボン酸単量体である。

【0022】本発明に適した他の重合可能な単量体は、モノエチレン系不飽和カルボキシル無含有単量体、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、及びイソブチルメタクリレートを含めたアクリル又はメタクリル酸のアルキルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、及びヒドロキシプロピルメタクリレートを含めたアクリル又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アリルアルコール、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ホスホエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、スチレン、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。

【0023】単量体はそれらの純粋な形で用いてもよいが、それらは水又は不活性有機溶媒の如き溶媒で希釈し

てもよい。単量体はそれらの純粋の形で用いるのが好ましい。酸単量体は、酸のアルカリ金属又はアンモニウム塩の形よりはそれらの酸の形で用いる方が好ましい。なぜなら、それらの塩は二酸化炭素に溶けにくくなるからである。しかし、重合体生成物はそれらの部分的又は完全に中和した形のものが特に有用であることが屢々ある。重合体を中和するのに有用な適切な塩基には、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、及び水酸化カリウムが含まれる。

【0024】一種類以上の重合可能な単量体と臨界超過二酸化炭素との組合せを重合混合物として言及する。一種類以上の重合可能な単量体は、臨界超過二酸化炭素の20重量%より少なく、好ましくは臨界超過二酸化炭素の15重量%より少ない水準で反応混合物中に存在する。

【0025】次に述べることは、反応混合物中、なぜ一種類以上の重合可能な単量体の量が限定されるべきなのかと言う理由についての理論として与えられている。本発明の方法はその理論によって限定されるものではない。重合混合物中の一種類以上の重合可能な単量体の量は、その一種類以上の重合可能な単量体が反応の温度及び圧力で臨界超過二酸化炭素と单一の相を形成する量を超えるべきではないと考えられる。換言すれば、一種類以上の重合可能な単量体の量は、それらが臨界超過二酸化炭素中で溶解する量を超えるべきではない。臨界超過二酸化炭素中の限界溶解度を超えた過剰の一種類以上の重合可能な単量体は、高分子量の重合体ゲルの形成及び得られる重合体生成物の多分散度(D)の増大をもたらすことになるであろう。臨界超過二酸化炭素中の単量体の溶解度は、反応条件によって影響を受ける。臨界超過二酸化炭素の単量体の溶解度は、圧力が増大するに従って増大し、温度が上昇するに従って減少する。例え

ば、臨界超過二酸化炭素中のアクリル酸の溶解度は250℃及び4,000psiでは20重量%より小さい。

【0026】本発明の方法に適した開始剤は、半減期が重合温度で少なくとも0.1秒、好ましくは少なくとも0.2秒の遊離基開始剤である。これらの高温開始剤には、過酸化水素、或るアルキルヒドロペルオキシド、ジアルキル過酸化物、ペルエステル、ペルオキシ炭酸塩、及びケトン過酸化物が含まれるが、それらに限定されるものではない。幾つかの適當な開始剤の特別な例には、過酸化水素、酸素、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジ-t-ブチル、p-メンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-アミルヒドロペルオキシド、及び過酸化メチルエチルケトンが含まれる。好ましい開始剤はt-ブチルヒドロペルオキシド(t-BHP)である。開始剤は通常全重合可能な単量体の重量に基づき約0.05%～約20%の量で用いられる。好ましい範囲は全重合可能な単量体の約0.5～約1.5重量%である。開始剤は液

30
35
40
45
50

体又は気体で、それらが反応混合物中にポンプで一層容易に送入できるのが好ましい。もし必要ならば、開始剤は水、不活性有機溶媒、又はそれらの組合せの如き適当な溶媒中に溶解してもよい。

【0027】本発明の方法はバッチ法、半連続法、又は連続法として行うことができる。バッチ法は、反応温度の臨界超過二酸化炭素の入った反応器へ開始剤をできるだけ迅速に添加する方法である。一種類以上の単量体を開始剤と同時に添加するか、又は開始剤の添加時に反応器中に存在させていてもよく、或はそれらの組合せでもよい。一種類以上の単量体及び開始剤は、反応器に添加する前に混合してもよく、或は別々の添加流として反応器へ添加してもよい。

【0028】半連続法は、反応温度の臨界超過二酸化炭素の入った反応器へ開始剤を或る時間に亘って計量して導入する方法である。一種類以上の単量体は開始剤と一緒に反応器へ計量導入してもよく、或は開始剤を添加する時に反応器中に存在させていてもよく、或はそれらの組合せでもよい。開始剤及び一種類以上の単量体を反応器中へ計量導入する時間は、約1分～約10時間、好ましくは約10分間～約5時間である。半連続法では、開始剤及び一種類以上の単量体を別々な流れとして、添加中一定の速度で、即ち直線的に反応器中へ計量導入するのが好ましい。半連続法により、反応器に対し一層大きな生産性を与えることができる。瞬間的な単量体濃度は臨界超過二酸化炭素中の単量体の限界溶解度を超えるべきではないが、或る時間に亘って反応器へ導入される単量体の全量は、バッチ法で添加できる量よりも多くなっていてもよい。

【0029】連続法は、開始剤、一種類以上の単量体、及び臨界超過二酸化炭素を、反応温度の臨界超過二酸化炭素の入った反応器中へ連続的に計量導入し、同時にその反応器から重合体生成物を除去する方法である。連続法により、バッチ又は半連続法に比較して反応器に対し一層大きな生産性を与えることができる。

【0030】重合混合物が形成された後、上昇させた温度を重合体生成物を形成するのに充分な時間維持しなければならない。バッチ又は半連続法では、このことは「保持時間」として言及し、連続法ではこれを「滞留時間」として言及する。保持時間又は滞留時間は少なくとも開始剤の1半減期と同じ長さである。保持時間又は滞留時間は開始剤の約2～約100半減期であるのが好ましい。

【0031】本発明の方法は、一般に単量体から重合体生成物への100%未満の転化率（重合体可能単量体の全重量に基づく）を与える結果になる。しかし、重合体生成物中に存在する残留単量体は検出できない。バッチ又は半連続法による重合体に続き、反応器を大気圧へ通気し、或は不活性液体、気体又は臨界超過流体でフラッシュし、反応器の温度及び圧力を低下させる。この方法

による反応器の通気又はフラッシュにより、重合体生成物の精製も行う。反応器からの流出物は全ての未反応単量体を含む。なぜなら、未反応単量体は臨界超過二酸化炭素中に溶解するからである。二酸化炭素及び未反応単量体の流出混合物を反応器から通気又はフラッシュした後、その流出混合物を更に冷却及び分離し、一種類以上の成分を再循環することができる。連続法では、重合体生成物の通気又はフラッシュは、一つ以上の下流の反応器又は容器内で行われる。重合温度及び圧力より低い温度及び圧力の臨界超過二酸化炭素を、重合後の反応器をフラッシュするのに用いるのが好ましい。

【0032】本方法は、高純度、低分子量、及び狭い多分散度を有する重合体生成物を生ずる。本発明の方法は、今まで知られている他の方法に頼ることなく、例えば連鎖移動剤、金属イオン又は連鎖停止剤を使用することなく、低分子量重合体を製造するのに効果的である。しかし、もし望むならば、それらの技術を本発明の方法に組み込ませることができる。

【0033】本発明の方法は、低分子量及び狭い多分散度を有する重合体を与える結果になる。更にその方法は、水又は有機溶媒を除去する必要のない生成物をもたらす。本発明の方法は、5,000より小さい重量平均分子量を有する重合体を製造するのに用いることができる。本発明の一つの態様として、1,000より小さい重量平均分子量を有する重合体生成物が製造される。重合体生成物の多分散度は、約2.5より低く、約2.0より低いのが好ましい。

【0034】

【実施例】

実験手順

機械的の攪拌器、温度検出器、加熱ジャケット、及び単量体、二酸化炭素、及び開始剤の導入口を具えた300m³のオートクレーブを密封し、2気圧より低い圧力の二酸化炭素で3回追い出した。攪拌器を作動させ、次にオートクレーブを重合温度の10°C以内に加熱した。付加的二酸化炭素をオートクレーブにポンプで導入し、内部の圧力を希望の重合圧力の500psi以内に調節した。次に単量体をポンプでオートクレーブ中に導入した。温度及び圧力を希望の重合条件に調節した。次に開始剤を、キャリヤーとして二酸化炭素を用いてオートクレーブ中に噴入させた。オートクレーブの内容物を重合温度及び圧力に予め定められた時間維持した。重合が完了した後、オートクレーブを重合圧力より約500psi低い圧力の二酸化炭素を約5リットル/分の速度（標準温度及び圧力で測定して）で1～2時間フラッシュし、同時に未反応単量体が二酸化炭素から分離される圧力低下バルブへオートクレーブを通気した。二酸化炭素を大気圧へ通気した。

【0035】下の表I、II、及びIIIは、上記やり方の幾つかの実験のデーターを示している。表I及びIIに報

告した分子量は、 $3.0\text{ cm} \times 7.8\text{ mm}$ の大きさを持つプロゲル (Progel) (商標名) TSK GMPW XL GELカラム [ペンシルバニア州ベルフォンテのスペルコ社 (Supelco, Inc.) から購入した] を用いて、4,500の重量平均分子量を有するポリ(アクリル酸)標準に対して水性ゲル透過クロマトグラフィーにより測定した(プロゲルは TosohCorp. の商標名である)。表IIIに報告した分子量は、 $3.0\text{ cm} \times 7.8\text{ mm}$ の大きさを持つプロゲル TSK G 3000 PWXL GELカラム (ペンシルバニア州ベルフォンテのスペルコ社から購入した) を用いて、1,

例	AA (g)	開始剤 (g)	温度 (°C)	表I			
				圧力 (psi)	M _w	M _n	D
1	15.1	0.31 ¹	85	3,610	380,000	49,480	7.68
2	10.0	0.20	140	3,368	36,300	6,029	6.02
3	10.0	0.20	160	3,700	44,900	5,850	7.68
4	10.0	0.20	180	3,700	34,000	5,440	6.26
5	10.0	0.20	160	2,700	79,800	7,760	10.24
6	10.0	0.20	180	2,700	67,200	6,380	10.54
7	10.0	0.20	220	4,500	2,980	2,440	1.22
8	10.0	0.20	250	4,500	1,830	1,430	1.29
9	10.0	0.73	220	4,500	3,910	2,510	1.56
10	10.0	0.53 ²	230	4,500	3,100	2,270	1.37
11	10.0	0.00	250	4,500	重合体の形成は観察されない		
12	10.0	0.20	250	4,500	2,630	2,110	1.25
13	10.0	0.40	250	4,500	2,310	1,910	1.21
14	10.0	0.20	250	4,500	2,630	2,130	1.24
15	10.0	0.10	250	4,500	2,340	1,930	1.21
16	10.0	0.40 ³	250	4,500	2,740	2,190	1.25
17	10.0	0.40 ⁴	250	4,500	2,610	2,280	1.15
18	10.0	0.60	250	4,500	2,420	2,180	1.11
19	10.0	0.50 ⁵	250	4,500	6,010	3,090	1.95
20	5.0	0.30	250	3,500	1,510	1,020	1.48
21	5.0	0.30	250	4,500	1,540	1,210	1.27
22 ⁶	30.0	1.75	250	3,500	3,110	2,600	1.20
23 ⁶	30.0	1.75	250	3,500	3,730	3,090	1.21
24 ⁷	30.0	1.75	140	3,500	46,500	8,260	5.63

【0037】

【表2】

例	AA (g)	開始剤 (g)	温度 (°C)	表II			
				圧力 (psi)	M _w	M _n	D
25	7.0	0.30	270	4,500	2,140	1,980	1.08
26	10.0	0.30	270	4,500	2,190	2,020	1.08
27	10.0	0.30	270	4,500	2,360	2,140	1.10
28	12.0	0.30	270	4,500	2,340	2,120	1.10
29	12.0	0.60	250	4,500	2,650	2,310	1.15
30	12.0	0.30	270	4,500	2,060	1,890	1.09
31	12.0	0.30	270	4,500	2,190	1,990	1.10
32 ⁸	20.0	1.19	300	4,700	1,340	1,030	1.29

000の重量平均分子量を有するポリ(アクリル酸)標準に対して水性ゲル透過クロマトグラフィーにより測定した。表Iの実験では保持時間は、別に指示しない限り6時間であった。表II及びIIIの実験では保持時間は10分以下であった。全ての実験で用いられた開始剤は、別に指示しない限り、工業用t-BHP (t-BHP 90重量%／水5重量%／t-ブチルアルコール5重量%)であった。

【0036】

【表1】

13

33	10.0	0.37	310
34	10.0	0.75	340

【0038】

14

【表3】

表III

例	A A (g)	開始剤 (g)	温度 (°C)	圧力 (psi)	Mw	Mn	D
35 ⁸	20.0	1.22	300	4,700	885	511	1.73
36 ⁸	20.0	1.19	300	4,700	882	558	1.58
37	10.0	0.37	310	4,700	868	493	1.76
38	10.0	0.74	320	4,700	606	435	1.39
39	10.0	0.74	330	4,700	553	388	1.43
40	10.0	0.73	340	4,700	508	354	1.43
41	10.0	0.75	340	4,700	520	320	1.63
42	7.0	0.34	350	4,700	563	403	1.40

【0039】¹ 開始剤として用いられたアゾービスイソブチロニトリル。

² 0.3 g のイソプロピルアルコールも開始剤と一緒に添加した。

³ 0.2 g の t-BHP を最初に添加した。2時間後、0.2 g の t-BHP を添加した。

⁴ 保持時間は2時間であった。

⁵ 30重量%の過酸化水素の水溶液を開始剤として用いた。

⁶ 単量体及び開始剤をオートクレーブ中に直線的に計量導入したが、別々に2時間に亘って導入した。1,000 ml のオートクレーブを用いた。保持時間は3時間であった。

⁷ 単量体及び開始剤をオートクレーブ中に直線的に計量導入したが、別々に2時間に亘って導入した。300

m l のオートクレーブを用いた。保持時間は2時間であった。

⁸ 1,000 m l のオートクレーブを用いた。

【0040】表I、II、及びIIIのデーターは、200 °Cより高い温度及び3,500 psi より高い圧力で行われた重合は、5,000 より小さい重量平均分子量を有する重合体を生じたことを示している。5,000 より小さい重量平均分子量を有する重合体を生じた 200 °Cより高い温度及び3,500 psi より高い圧力で行われた重合では残留单量体は検出されなかった。例11は、開始剤が存在しないと重合体が形成されないことを示している。200 °Cより低い温度及び3,500 psi 以下の圧力で行われた重合体は、5,000 より大きい重量平均分子量を有する重合体を生じた。

フロントページの続き

(72)発明者 イ フヨン パイク

アメリカ合衆国ニュージャージー州プリン
ストン、エクセター コート 3

(72)発明者 ウィリー ラウ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州アンプラ
ー、ウォーレン ロード 816

(72)発明者 グラハム スウィフト

アメリカ合衆国ペンシルバニア州ブルー
ベル、クロス レーン 901

(72)発明者 リチャード フォスター メリット

アメリカ合衆国ペンシルバニア州フォート
ワシントン、シェリー レーン 18